

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

☎ N° Indigo 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire


DB 540 @ W / 030103

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>7 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b>  N° D'ENREGISTREMENT <b>0304261</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI  DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>- 7 AVR. 2003</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  Monsieur Pierre GRANET ATOFINA Département Propriété Industrielle 4-8, cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) AM 1947 - PGR/db			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE D'IMPREGNATION DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT PAR UN ORTHOPHTALATE ET PROCEDE DE SULFURATION LE METTANT EN OEUVRE.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ Date _____ N° _____ Pays ou organisation _____ Date _____ N° _____ Pays ou organisation _____ Date _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	4-8, cours Michelet	
	Code postal et ville	92 091 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80 N° de télécopie (facultatif) 01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

REMISE DES PIÈCES  
DATE **7 AVRIL 2003**  
LIEU **75 INPI PARIS**  
N° D'ENREGISTREMENT **0304261**  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE</b> (s'il y a lieu)	
Nom	GRANET
Prénom	Pierre
Cabinet ou Société	ATOFINA
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	10633
Adresse	Rue 4-8, cours Michelet La Défense 10
	Code postal et ville 92 10 19 11   PARIS LA DEFENSE
	Pays FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01.49.00.89.68
N° de télécopie (facultatif)	01.49.00.80.87
Adresse électronique (facultatif)	pierre.granet@atofina.com
<b>7 INVENTEUR (S)</b>	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (ou deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
<b>15 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Pierre GRANET  Mandataire Européen	
<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  L. MARIELLO	

1

# PROCEDE D'IMPREGNATION DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT PAR UN ORTHOPHTALATE ET PROCEDE DE SULFURATION LE METTANT EN OEUVRE

5

La présente invention concerne le domaine de l'hydrotraitement des charges hydrocarbonées dans les raffineries. Elle a pour objet un procédé d'impregnation des catalyseurs utilisables à cet effet, et sa mise en oeuvre dans un procédé de sulfuration desdits catalyseurs.

Les charges hydrocarbonées, telles que les fractions pétrolières issues de l'unité de distillation atmosphérique ou de distillation sous vide des raffineries, font l'objet d'un traitement à l'hydrogène destiné notamment à réduire la teneur en composés organosoufrés (tels que les sulfures, thiophènes, benzothiophènes, dibenzothiophènes et leurs dérivés), en composés azotés, et/ou en composés oxygénés. Un tel traitement est appelé hydrotraitement et s'effectue généralement sur des fractions pétrolières sous forme liquide mises en oeuvre à une température comprise entre 300 et 400°C et à une pression allant de 10 à 250 bars.

Les catalyseurs d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées concernés par la présente invention, sont donc utilisés, dans des conditions appropriées, pour convertir, en présence d'hydrogène, les composés organosoufrés en hydrogène sulfuré (opération appelée hydrodésulfuration ou HDS), les composés organoazotés en ammoniac (opération désignée par hydrodéazotation ou HDN), et/ou les composés oxygénés en eau et en hydrocarbures (opération connue sous le terme d'hydrodéoxygénation ou HDO).

Ces catalyseurs sont généralement à base de métaux des groupes VI B et VIII de la classification périodique des éléments, tels que le molybdène, le tungstène, le nickel et le cobalt. Les catalyseurs d'hydrotraitement les plus courants sont formulés à partir des systèmes cobalt-molybdène (Co-Mo), nickel-molybdène (Ni-Mo) et nickel-tungstène (Ni-W), ou à partir d'un système comprenant une combinaison de ces métaux, sur des supports minéraux poreux tels que des alumines, des silices, des silices-alumines et des zéolithes.

Ces catalyseurs fabriqués industriellement à des tonnages très importants sont fournis à l'utilisateur, notamment aux raffineurs, sous leurs formes oxydes (par exemple les catalyseurs oxydes de cobalt-oxyde de molybdène sur alumine symbolisés par l'abréviation : Co-Mo/alumine). Ils ne sont toutefois actifs dans les opérations d'hydrotraitement que sous forme de sulfures métalliques. C'est pourquoi, avant d'être utilisés, ils doivent être préalablement soumis à une étape d'activation, comprenant une sulfuration en présence d'hydrogène.

Cette étape d'activation, encore appelée sulfuration, est donc une étape importante pour améliorer les performances des catalyseurs d'hydrotraitement, notamment en ce qui concerne leur activité et leur stabilité dans le temps, et beaucoup d'efforts ont été consacrés à améliorer les procédures de sulfuration.

5 Les procédures industrielles de sulfuration des catalyseurs sont souvent effectuées sous pression d'hydrogène avec des charges hydrocarbonées liquides contenant déjà des composés organosoufrés comme agents sulfurants, telles que celles déjà disponibles dans la raffinerie. Cette méthode présente toutefois des inconvénients importants, liés à la nécessité de démarrer les sulfurations à basse  
10 température, et de les mener lentement pour obtenir une sulfuration complète des catalyseurs à température élevée.

Des additifs soufrés ont été proposés pour améliorer la sulfuration des catalyseurs. La méthode consiste à incorporer un composé sulfuré (dénommé spiking agent) à une charge telle qu'un naphta ou à une coupe particulière telle qu'un VGO  
15 (vacuum gas oil) ou un SRGO (Straight Run Gas Oil) qui est un gazole issu directement de l'unité de distillation atmosphérique.

On connaît ainsi, notamment par le brevet EP 64429, l'utilisation de DiMéthylDiSulfure (de formule  $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ , également dénommé DMDS) pour la sulfuration des catalyseurs. Dans ce but, on introduit le DMDS (additionné à une  
20 charge hydrocarbonée liquide) et de l'hydrogène dans les réacteurs industriels d'hydrotraitement chargés avec les catalyseurs correspondants, cela après interruption de la réaction d'hydrotraitement. Une telle technique d'introduction de l'agent de sulfuration dans le réacteur industriel d'hydrotraitement, est qualifiée d' "in situ".

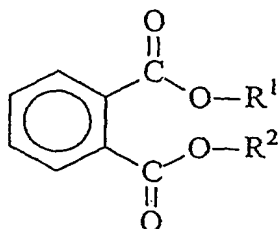
25 Plus récemment, on a développé de nouvelles techniques de sulfuration de catalyseurs comprenant deux étapes. Le brevet EP 130850 décrit une telle technique. Dans une première étape, dite "ex-situ", le catalyseur est préactivé en l'absence d'hydrogène, à l'extérieur de la raffinerie, par un traitement comprenant une imprégnation par un agent sulfurant, en l'espèce un polysulfure organique. La  
30 sulfuration complète du catalyseur est effectuée dans le réacteur industriel d'hydrotraitement, en présence d'hydrogène sans ajout additionnel d'agent de sulfuration. La présulfuration "ex-situ" dispense le raffineur d'injecter l'agent sulfurant au cours de la sulfuration du catalyseur, en présence d'hydrogène.

S'agissant du DMDS, la demande EP 1046424 enseigne que l'addition à  
35 celui-ci d'un ester de l'acide orthophtalique, en vue de la sulfuration des catalyseurs d'hydrotraitement, permet encore d'améliorer l'activité des catalyseurs ainsi activés, notamment en hydrodésulfuration. Ce document précise que l'introduction de l'orthophtalate doit dans ce but se faire simultanément à celle du DMDS, et qu'un tel

procédé peut trouver à s'appliquer aussi bien in-situ (conformément à l'exemple illustré) que ex-situ.

Il a à présent été trouvé que l'introduction séquentielle de l'orthophtalate, puis du DMDS, permet une activation des catalyseurs d'hydrotraitement résultant en une activité améliorée de ces derniers.

La présente invention a donc pour objet en premier lieu un procédé d'imprégnation d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous sa forme oxyde, avec au moins un ester de formule générale (I) :



dans laquelle les symboles  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce radical pouvant contenir de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

ledit composé de formule (I) étant éventuellement dissous ou dispersé dans un liquide.

Les esters d'acide orthophtalique préférés selon l'invention sont ceux dans lesquels les symboles  $R^1$  et  $R^2$  représentent des radicaux alkyle identiques contenant de 1 à 8 atomes de carbone et, plus particulièrement, l'orthophtalate de diméthyle, l'orthophtalate de diéthyle et l'orthophtalate de bis (2-éthylhexyle) en raison de leur accessibilité industrielle et de leur coût modéré.

L'orthophtalate de diéthyle est plus particulièrement préféré.

La quantité d'ester de formule (I) imprégné sur le catalyseur est liée à la capacité d'absorption de ce dernier, et est généralement comprise entre 1 et 60 %, de préférence entre 5 et 50 % (exprimée en poids d'ester rapportée au poids de catalyseur sous forme oxyde). Sauf indication contraire, les pourcentages employés dans le présent texte sont des pourcentages en poids.

Le catalyseur métallique d'hydrotraitement mis en oeuvre dans le procédé d'imprégnation selon l'invention est généralement un catalyseur à base d'oxydes de molybdène, tungstène, nickel et/ou cobalt, déposés sur un support minéral poreux.

On préfère plus particulièrement utiliser comme catalyseur un mélange d'oxydes de cobalt et de molybdène, un mélange d'oxydes de nickel et de molybdène ou un mélange d'oxydes de nickel et de tungstène, ce mélange d'oxydes étant supporté par une alumine, une silice ou silice-alumine.

Les liquides utilisables pour dissoudre le composé de formule (I) sont de préférence des solvants organiques, tels que les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou alicycliques, ou encore tels que les alcools, les éthers, les cétones. On peut également disperser le composé de formule (I) dans l'eau, par tout agent dispersant ou émulsifiant approprié.

Le toluène est un solvant préféré pour la mise en oeuvre du procédé d'imprégnation selon l'invention.

La présente invention a également pour objet un procédé de sulfuration d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, comprenant :

- a) une étape d'imprégnation telle que définie précédemment dudit catalyseur par un composé de formule (I), suivie de
  - b) une étape de mise en contact du catalyseur ainsi traité avec un agent de sulfuration, et de
  - c) une étape de mise en contact avec de l'hydrogène ;
- l'étape b) étant suivie de l'étape c) ou bien les étapes b) et c) étant réalisées simultanément.

On peut utiliser comme agent de sulfuration tout agent de sulfuration connu de l'homme du métier, tel qu'une charge hydrocarbonée à hydrodésulfurer, éventuellement additionnée d'un composé soufré tel que le sulfure de carbone, un sulfure, disulfure ou polysulfure organique, un composé thiophénique ou une oléfine soufrée.

On préfère mettre en oeuvre comme agent de sulfuration le DMDS, compris à raison de 0,5 à 5%, de préférence de 1 à 3% dans une charge hydrocarbonée.

La quantité d'agent de sulfuration à utiliser est généralement liée à la stoechiométrie des formes stables des sulfures métalliques devant être obtenus pour l'activation du catalyseur d'hydrotraitement, et à la quantité de catalyseur à sulfurer. Cette quantité d'agent de sulfuration, qui peut être déterminée sans effort excessif par l'homme du métier moyennant des essais répétés, est généralement, dans la pratique, compris entre 10 % et 50 % (correspondant au rapport du poids équivalent de soufre de l'agent sulfurant sur le poids de catalyseur).

Selon une première variante préférée du procédé de sulfuration selon l'invention, l'étape a) d'imprégnation est mise en oeuvre dans un dispositif de mélange approprié, et le produit obtenu est sulfuré dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, par mise en oeuvre simultanée des étapes b) et c). On peut utiliser pour l'imprégnation tout dispositif approprié, par exemple un mélangeur bicône ou un mélangeur rotatif. La sulfuration est dans ce cas réalisée selon une technique de type « in situ ».

Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, l'étape a) d'imprégnation et la mise en contact du catalyseur obtenu avec l'agent de sulfuration (conformément à l'étape b) ) sont mises en œuvre dans deux dispositifs de mélange appropriés, identiques ou différents, tels qu'un mélangeur du type précédent. L'étape c) est alors réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement. La sulfuration est dans ce cas réalisée selon une technique de type « ex situ ».

Selon une autre variante du procédé selon l'invention, l'étape a) est réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, et est suivie de la sulfuration du catalyseur ainsi imprégné dans le même réacteur par mise en œuvre simultanée des étapes b) et c). La sulfuration est dans ce cas réalisée selon une technique de type « in situ ».

Les autres conditions de mise en œuvre de la sulfuration du catalyseur, telles que celles relatives aux températures à adopter, au temps nécessaire ou encore au débit de l'agent de sulfuration ou la pression d'hydrogène sont celles normalement connues de l'homme du métier.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratif de l'invention, et ne sauraient être utilisés pour en limiter la portée.

### **Exemple 1 : (comparatif) Sulfuration du catalyseur avec le DMDS**

#### **1.1. Mise en oeuvre de la sulfuration :**

On utilise un réacteur cylindrique en acier inoxydable (volume interne de 120 ml) placé dans un four, et un catalyseur commercial d'hydrodésulfuration, supporté sur alumine et comprenant 3,3 % de cobalt et 8,6 % de molybdène (sous forme d'oxydes).

On place 40 ml (31 g) du catalyseur dans le réacteur entre deux couches de carbure de silicium (SiC), agent inerte favorisant la distribution homogène des flux gazeux et liquides, et servant également de tampon thermique.

Après séchage sous débit d'azote à 150 °C, le catalyseur est mouillé (à cette même température) avec un gazole issu de la distillation atmosphérique d'un pétrole brut (Straight Run GasOil dénommé ci-après SRGO) et présentant les caractéristiques rassemblées dans le tableau suivant :



**Tableau 1**

Type de charge		SRGO
Densité 15°C	g/cm <sup>3</sup>	0,8741
Azote	ppm	239
Soufre	% pds	1,1
ASTM D86		
P.I.	°C	227,3
5 % vol.	°C	274,5
10 % vol.	°C	292,0
30 % vol.	°C	315,5
50 % vol.	°C	332,0
70 % vol.	°C	348,0
90 % vol.	°C	367,0
95 % vol.	°C	373,0
P.F.	°C	373,7

Après avoir mis le réacteur sous pression d'hydrogène, on injecte le DMDS  
 5 avec un débit de 1,05 g/h dans le SRGO. La sulfuration au DMDS est réalisée dans les conditions suivantes :

- 30 bars de pression d'hydrogène
- rapport : débit d'hydrogène (exprimé en litre, mesuré dans les conditions normales de température et de pression) / débit de SRGO (exprimé en litre) égal à 250 NI/I
- vitesse volumique horaire (rapport du débit volumique du SRGO au volume du catalyseur) VVH = 2 h<sup>-1</sup>
- montée en température de 150°C à 220°C à raison de 30°C / heure
- palier de température à 220°C, maintenu jusqu'à l'obtention de 0,3% en volume d'H<sub>2</sub>S dans les gaz de sortie du réacteur ;
- montée en température à 320°C à raison de 30°C/h ;
- palier de 14 heures à 320 °C

En sortie du réacteur, après passage dans un séparateur gaz-liquide, la phase liquide est recyclée en amont du réacteur catalytique.

La durée totale de sulfuration est de 24 heures.

Le catalyseur est récupéré, lavé et séché sous débit d'azote.

## 1.2. Test de l'activité du catalyseur dans la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène :

L'activité du catalyseur activé (ou sulfuré) conformément au point 1.1. précédent est testée dans la réaction d'hydrodésulfuration du thiophène.

Cette réaction, mise en oeuvre en présence d'hydrogène, a pour effet de convertir le thiophène en des produits hydrocarbonés tels que le butadiène, le butane, le butène, avec formation simultanée de  $H_2S$ . L'activité du catalyseur dans cette réaction est représentative de son activité pour l'hydrodésulfuration de charges hydrocarbonées.

Une partie du catalyseur activé conformément au 1.1. est broyée sous argon pour obtenir des particules de 0,2 à 0,5 mm que l'on mélange avec du carbure de silicium (SiC).

On place 15 mg de ce mélange dans un réacteur tubulaire en verre de 10 ml.

On alimente ce réacteur, porté à une température de 400°C, avec :

- un débit d'hydrogène égal à 5,4 N l/heure, et
- du thiophène à une pression partielle de 8 kPa, correspondant à un débit massique de 1,5 g/h,

pour une pression totale de 101 kPa.

L'activité du catalyseur est déterminée par la constante de vitesse  $k$  de la réaction par gramme de catalyseur, et exprimée en terme d'activité massique relative (RWA), dans le but de permettre la comparaison entre l'activité résultant de différents traitements d'activation (ou sulfuration). Cette RWA est calculée de la manière suivante.

Après chaque traitement d'activation au DMDS (précédé ou non d'une 1<sup>ère</sup> étape comprenant l'imprégnation par un orthophtalate) la constante de vitesse ( $k$ ) est calculée à partir de la mesure par analyses chromatographiques de la teneur résiduelle en thiophène des gaz issus de la sortie du réacteur. La RWA est le rapport de cette constante d'activité avec celle du présent test de référence (catalyseur sulfuré au DMDS) exprimée en pourcentage, soit  $100.k/k_{ref}$ .

Ainsi, la RWA du catalyseur sulfuré au DMDS, conformément à l'exemple 1, est de 100 %.

## 1.3. Test de l'activité du catalyseur dans la réaction d'hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière :

Ce test d'activité consiste à mesurer la teneur en soufre résiduelle de la coupe pétrolière après la réaction catalytique d'hydrotraitement. Ce type de test est très proche des conditions industrielles d'utilisation des catalyseurs d'hydrotraitement.

Dans ces essais, la coupe pétrolière est un gasoil dont les caractéristiques principales sont données dans le tableau n°2.

**Tableau 2**

Principales propriétés physico-chimiques du gasoil utilisé pour déterminer l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement

Type de charge		SRGO
Densité 15°C	g/cm <sup>3</sup>	0,8517
Azote	ppm	114
Soufre	% pds	1,32
ASTM D86		
P.I.	°C	207,3
5 % vol.	°C	247,8
10 % vol.	°C	259,9
30 % vol.	°C	283,4
50 % vol.	°C	301,2
70 % vol.	°C	320,3
90 % vol.	°C	347,5
95 % vol.	°C	357,7
P.F.	°C	363,9

3 ml du catalyseur activé conformément au paragraphe 1.1 du présent exemple sont broyés, de manière à obtenir une poudre de granulométrie comprise entre 200 et 500 µm. Ce catalyseur est mélangé avec le même volume d'une poudre de carbure de silicium, puis est placé dans la partie centrale d'un réacteur tubulaire (10 mm de diamètre interne, 190 mm de haut). L'entrée et la sortie du réacteur sont remplies d'une couche de carbure de silicium servant de tampon thermique et assurant la bonne stabilité mécanique du lit catalytique.

L'hydrogène et le gazole sont alors introduits à température ambiante en flux ascendant.

Le réacteur est ensuite porté à 350°C à raison d'une montée en température de 60°C/heure. Après une période de stabilisation de 15 heures, des échantillons réguliers de liquide en sortie du réacteur sont prélevés pendant 8 heures, puis

dégazés avec de l'azote pour éliminer toute trace d'hydrogène sulfuré dissous. Les conditions d'essais sont résumées dans le tableau 3.

**Tableau 3**

Conditions opératoires du test d'activité

Température	350°C
Pression d'hydrogène	40 bars
Sens d'écoulement	ascendant
Débit de Gasoil	6 ml/h
Volume de catalyseur	3 ml
Débit d'hydrogène	2 N l/h

La concentration résiduelle en soufre du liquide issu de la sortie du réacteur est mesurée pour chaque échantillon, et après calcul de la concentration moyenne en soufre, on détermine la constante de vitesse (k), qui caractérise l'activité d'un millilitre du catalyseur, par la formule suivante :

$$k = \frac{LHSV}{n-1} \times \left( \frac{1}{C_{\text{sortie gasoil}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{\text{charge}}^{n-1}} \right)$$

dans laquelle

- LHSV représente la vitesse spatiale horaire du liquide (encore appelée en anglais : Liquid Hourly Space Velocity) exprimée en  $h^{-1}$ , LHSV étant définie par :

$$LHSV = \frac{\text{débit de gasoil (ml/h)}}{\text{volume de catalyseur (ml)}}$$

-n : ordre de la réaction étant égal à 1,65 dans le cas de l'hydrodésulfuration du gasoil

-C sortie gasoil : concentration en soufre contenu dans l'échantillon (ppm),

-C charge : concentration en soufre contenu dans la charge de gasoil utilisée (soit 13 200 ppm)

Dans le but de permettre la comparaison entre l'activité résultant de différents traitements d'activation, notamment par rapport à un traitement de référence,

l'activité du catalyseur (caractérisée par la constante de vitesse (k) ) est exprimée en terme d'activité volumique relative (ou RVA) par la formule suivante :

$$RVA = \frac{k_{\text{échantillon}}}{k_{\text{standard}}} \times 100$$

5 dans laquelle :

-k échantillon est la constante de vitesse du catalyseur testé

-k standard est la constante de vitesse du catalyseur de référence (catalyseur sulfuré au DMDS conformément à l'exemple 1)

10 Ainsi, la RVA du catalyseur sulfuré au DMDS conformément à l'exemple 1 est de 100 %.

15 **Exemple 2 :** Imprégnation du catalyseur utilisé dans l'exemple 1 avec 9,2% de DiEthylPhtalate (ou DEP)

On utilise le même catalyseur d'hydrotraitement qu'à l'exemple 1, et un réacteur tubulaire en verre à double enveloppe de volume 200 ml, muni d'un verre fritté soudé à sa partie inférieure.

20 40 ml (correspondant à 31 g) du catalyseur sont déposés sur le verre fritté du réacteur, dans lequel on introduit ensuite une solution de 2,86 g de DEP dans 32,5 g de toluène. Le ratio DEP/poids total du catalyseur sous forme oxyde correspondant est de 9,2 % en poids. Le contact entre le DEP et la charge catalytique est maintenu durant 30 minutes à température ambiante.

25 On porte ensuite la température du réacteur à 100°C, et on fait circuler de l'azote pour évaporer le toluène.

30 **Exemple 3 :** Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 2

On répète sur le catalyseur obtenu à l'exemple 2 le traitement de sulfuration au DMDS du point 1.1 de l'exemple 1.

L'activité du catalyseur ainsi sulfuré est mesurée par le test d'hydrodésulfuration du thiophène décrit au point 1.2. de l'exemple 1.

35 On obtient une RVA de 116.

L'imprégnation préalable de DEP permet par conséquent d'augmenter significativement l'activité d'un catalyseur sulfuré au DMDS.

**Exemple 4 :** Imprégnation du catalyseur utilisé dans l'exemple 1 avec 19,6 % de DEP:

5 L'exemple 2 est répété de manière à obtenir un ratio DEP/poids total de catalyseur (sous forme oxyde) de 19,6%.

**Exemple 5 :** Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 4

10

On répète l'exemple 3 en utilisant comme catalyseur celui préparé conformément à l'exemple 4.

On mesure une RWA en désulfuration du thiophène de 112.

15

**Exemple 6 :** Imprégnation d'un catalyseur d'hydrotraitement avec 28,3 % de DEP :

On place 230 ml (180 g) d'un catalyseur commercial d'hydrodésulfuration, constitué de 3,3 % de cobalt et 12,1 % de molybdène (sous forme d'oxydes) supporté sur alumine, dans un ballon en verre de 500 ml puis on coule une solution  
20 constitué de 46 ml (51 g) de DEP et de 51 ml (44 g) de toluène sur ce catalyseur. Le tout est laissé à température ambiante pendant 12 heures puis le toluène est évaporé sous vide à 60°C à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La quantité de DEP ainsi introduite sur le catalyseur correspond à 28,3 % du poids de catalyseur commercial d'hydrodésulfuration (sous forme oxyde).

25

**Exemple 7 :** Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 6

On répète sur le catalyseur obtenu à l'exemple 6 le traitement de sulfuration  
30 au DMDS du point 1.1 de l'exemple 1, sans toutefois recycler la phase liquide en amont du réacteur.

L'activité du catalyseur ainsi sulfuré est mesurée par le test d'hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière décrit au point 1.3. de l'exemple 1, dans lequel la constante de vitesse de référence k standard est celle mesurée pour le  
35 catalyseur commercial utilisé pour l'exemple 6 et sulfuré au DMDS.

On obtient une RVA de 116.

On corrobore ainsi le fait que l'imprégnation préalable de DEP permet d'augmenter significativement l'activité d'un catalyseur sulfuré au DMDS.

**Exemple 8 :** Imprégnation du catalyseur utilisé dans l'exemple 6 avec 40,5 % de DEP :

On place 53 ml (41 g) du catalyseur utilisé dans l'exemple 6 dans un ballon en verre de 250 ml. On coule ensuite une solution constitué de 14,8 ml (16,6 g) de DEP et de 8,4 ml (7,2 g) de toluène sur ce catalyseur. Le tout est laissé à température ambiante pendant 12 heures puis le toluène est évaporé sous vide à 60°C à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La quantité de DEP ainsi introduite sur le catalyseur correspond à 40,5 % du poids de catalyseur commercial d'hydrodésulfuration (sous forme oxyde).

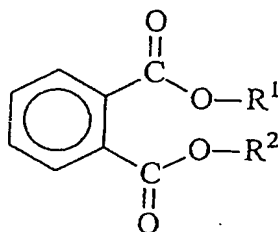
**Exemple 9 :** Sulfuration au DMDS du catalyseur traité conformément à l'exemple 8

On répète le traitement de sulfuration au DMDS de l'exemple 1 en utilisant le catalyseur traité conformément à l'exemple 8, mais sans toutefois recycler la phase liquide en amont du réacteur.

Le test d'activité en désulfuration de gasoil (décrit au point 1.3. de l'exemple 1) conduit à une mesure de RVA de 137.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé d'imprégnation d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, avec au moins un ester de formule générale (I) :



dans laquelle les symboles  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce radical pouvant contenir de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

ledit composé de formule (I) étant éventuellement dissous ou dispersé dans un liquide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ester de formule (I) est tel que les symboles  $R^1$  et  $R^2$  représentent des radicaux alkyle identiques contenant de 1 à 8 atomes de carbone.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'ester de formule (I) est l'orthophtalate de diéthyle.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrotraitement est à base d'oxydes de molybdène, tungstène, nickel et/ou cobalt, déposés sur un support minéral poreux.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'ester de formule (I) est dissous dans le toluène.

6. Procédé de sulfuration d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement sous forme oxyde, comprenant :

- a) une étape d'imprégnation telle que définie dans l'une des revendications 1 à 5, suivie de
- b) une étape de mise en contact du catalyseur ainsi traité avec un agent de sulfuration, et de



- c) une étape de mise en contact avec de l'hydrogène ;  
l'étape b) étant suivie de l'étape c) ou bien les étapes b) et c) étant réalisées simultanément.

5

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'agent de sulfuration est une charge hydrocarbonée à hydrodésulfurer, éventuellement additionnée d'un composé soufré tel que le sulfure de carbone, un sulfure, disulfure ou polysulfure organique, un composé thiophénique ou une oléfine soufrée.

10

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que on met en œuvre comme agent de sulfuration le DMDS, compris à raison de 0,5 à 5%, de préférence de 1 à 3% dans une charge hydrocarbonée.

15

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que l'étape a) d'imprégnation est mise en œuvre dans un dispositif de mélange approprié, et le produit obtenu est sulfuré dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, par mise en œuvre simultanée des étapes b) et c).

20

10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que l'étape a) d'imprégnation et la mise en contact du catalyseur obtenu avec l'agent de sulfuration conformément à l'étape b) sont mises en œuvre dans deux dispositifs de mélange, identiques ou différents, et l'étape c) est réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement.

25

11. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que l'étape a) d'imprégnation est réalisée dans un réacteur industriel d'hydrotraitement, et est suivie de la sulfuration du catalyseur ainsi imprégné dans le même réacteur par mise en œuvre simultanée des étapes b) et c).

30

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

### DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .../...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 210103



<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>	AM 1947 - PGR/db
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>	0304261

**TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)

PROCEDE D'IMPREGNATION DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT PAR UN ORTHOPHTALATE ET PROCEDE DE SULFURATION LE METTANT EN OEUVRE.

**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

ATOFINA  
4-8, cours Michelet  
92800 PUTEAUX  
FRANCE

### DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

<b>1</b> Nom	BRUN
Prénoms	Claude
Adresse	Rue
	Clos Saint-pierre
	Code postal et ville
	16 14 31 21 01 IDRON
Société d'appartenance (facultatif)	

<b>2</b> Nom	FREMY
Prénoms	Georges
Adresse	Rue
	Chemin de Coulomme
	Code postal et ville
	16 14 31 01 01 SAUVE TERRE DE BERN
Société d'appartenance (facultatif)	

<b>3</b> Nom	HUMBLLOT
Prénoms	Francis
Adresse	Rue
	720, Route de Tus
	Code postal et ville
	16 14 31 01 01 LANNEPLAA
Société d'appartenance (facultatif)	

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)**  
**DU (DES) DEMANDEUR(S)**  
**OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

Pierre GRANET  
Mandataire Européen

PCT/FR2004/000768



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**